

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**STUDIUM VLIVU PODMÍNEK NA RYCHLOST ŠÍŘENÍ
TRHLINY V HDPE**

STUDY OF CONDITIONS INFLUENCE ON THE RATE OF CRACK PROPAGATION IN HDPE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Petr Patzelt

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1074/2016
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Petr Patzelt**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Studium vlivu podmínek na rychlost šíření trhliny v HDPE

Zadání bakalářské práce:

Vypracovat literární rešerši k tématu
Zprovoznit časosběrný modul experimentální zkušební stanice FNCT
Vybrat podmínky pro zvýšení rychlosti šíření trhliny
Závěr a návrh dalšího postupu

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Petr Patzelt
student(ka)

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Teoretická část zahrnuje popis materiálových a testovacích parametrů, které ovlivňují průběh SCG resp. délku trvání FNCT testu. Experimentální část je zaměřená na porovnání časů do lomu za použití různých detergentů. Pro urychlení FNCT byly použity dva typy detergentů a to 2% Arkopal N110 a 10% dodecylbenzensulfonát sodný. Teplota pro měření byla 80°C. Zkrácení času do lomu roztokem dodecylbenzensulfonátu sodného bylo několikanásobné oproti Arkopalu N110. Urychlení bylo pozorováno na materiálech VB85, VL 20N, PL 10, vyrobených v UNIPETROLU RPA, konkurenční HDPE a PP připraveném v laboratořích Polymer Institute Brno. Dále se experimentální část zabývala studiem křivek, které v současné době stále probíhá.

ABSTRAKT

Theoretical part of the thesis is aimed on the summary of material and testing parameters that influence SCG process and also the duration of FNCT test. The experimental part deals with the comparison of time to crack between two used surfactants – 2% Arkopal N110 and 10% sodium dodecylbenzenesulfonate. The temperature during the experiments was 80 °C. The acceleration of the process influenced by solution of sodium dodecylbenzenesulfonate was many times higher against solution of Arkopal. There were tested several HDPE and PP specimens to prove this phenomenon. HDPE specimens used – VB85, VL 20N, PL 10 that were made in UNIPETROL RPA and some other competitive materials were used. PP specimens were developed in labs of Polymer Institute Brno. In additional, another experimental part focuses on evolving the math definition of curves measured within FNCT tests and it is still in progress.

KLÍČOVÁ SLOVA

SCG, Full notch creep test, Arkopal, Dodecylbenzensulfonát sodný

KEYWORDS

SCG, Full notch creep test, Arkopal, Sodium dodecylbenzenesulfonate

CITACE

PATZELT, P. *Studium vlivu podmínek na rychlost šíření trhliny v HDPE*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 36 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. Jaroslav Petružl, CSc..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové/bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis

PODĚKOVÁNÍ

V první řadě bych chtěl za skvělý přístup a velkou ochotu při realizaci experimentů poděkovat konzultantům Ing. Zdeňkovi Přikrylovi a Mgr. Martinovi Vikovi, PhD.. Za věcné připomínky a cenné rady chci poděkovat doc. RNDr. Jaroslavovi Petružl, CSc.

OBSAH

Úvod	8
1 Teoretická část.....	9
1.1 Polyetylen.....	9
1.1.1 HDPE.....	10
1.2 Polypropylen	10
1.3 Mezní stavy polymerních materiálů	11
1.3.1 Pomalé šíření trhliny	12
1.4 Parametry ovlivňující lomové chování polymerů7	13
1.4.1 Distribuce molekulové hmotnosti.....	14
1.4.2 Krystalinita	15
1.4.3 Creep	15
1.5 Enviromental stress cracking.....	16
1.5.1 Vliv aktivního prostředí.....	16
1.6 Povrchově aktivní látky	18
1.6.1 Ionogenní detergenty	18
1.6.2 Neionogenní detergenty.....	19
1.7 Metody měření SCG.....	19
1.7.1 The Pennsylvanian Notch Tensile test – PENT test.....	19
1.7.2 Full Notch Creep Test – FNCT	20
1.7.3 Metodika vyhodnocení FNCT testu	20
1.8 Faktory ovlivňující výsledky testů	21
1.8.1 Vliv aktivního prostředí.....	21
2 Experimentální část	24
2.1 Použité materiály	24
2.1.1 Použité detergenty	24
2.1.2 Testované polymery	24
2.2 Příprava vzorků	25
2.3 Měření	26
2.3.1 Záznam měření	27
3 Výsledky a diskuze.....	28
3.1 Koncentrace detergentu	28
3.2 Porovnání urychlení času do lomu	29
3.2.1 Studium křivek	31

3.3	Návrh dalšího postupu.....	32
4	Závěr.....	34
5	Literatura	35
6	Seznam zkratek.....	38

ÚVOD

Objev a následný rozvoj polymerních materiálů otevřel nové možnosti jejich použití především u aplikací, kde tradiční materiály, jako kovy či dřevo, nevyhovovaly požadavkům náročných aplikací. Polymery či jejich kompozity nyní představují nejvýznamnější segment výroby a spotřeby, hodnoceno podle objemu, mezi technickými materiály. Právě při porovnání s kovy jsou plasty snáze zpracovatelné, mají nízkou hustotu a velice výhodný poměr mezi cenou a užitnými vlastnostmi.

Dnes jsou plasty používány i v aplikacích, které vyžadují vysokou kvalitu a zejména spolehlivost. Mnoho komponent, konvenčně vyráběných z kovů, se dnes vyrábí z plastů. Mezi materiály, které se používají pro výrobu trubek, mají nezastupitelnou pozici zejména HDPE a PP.

První polyetylen připravil již v roce 1898 německý chemik Hans von Pechmann náhodou při studiu diazometanu. Bílou voskovitou látku analyzovali Pechmannovi kolegové Eugen Bamberger a Friedrich Tschirner a nazvali ji polymetylen. Tento objev však na téměř 35 roků upadl v zapomnění. Až v roce 1935 se podařilo Ericu Fawcettovi a Reginaldu Gibsonovi připravit PE při studiu reakce benzaldehydu a etylenu při tlaku několika set atmosfér. Trvalo až do roku 1935, kdy se Michaelu Perrinovi podařilo náhodu zopakovat a za pomoci stop kyslíku jako iniciátoru polymerace připravit první LDPE.

Technologické procesy doznaly od těchto dob značné změny, technologii vysokotlaké radikálové polymerace doplnily, díky pracím Němce Karla Zieglera, katalyzované nízkotlaké procesy, což umožnilo rozšířit možnosti užití PE a učinit z něj polymer masového použití. Na práci Karla Zieglera navázal Ital Giulio Natta a připravil první polypropylen.

Kromě nesporných předností polymerních materiálů nese jejich použití i jistá negativa, např. náchylnost k porušení (lomu) při vložení mechanického napětí zejména v kombinaci s působením okolních podmínek (teplota, prostředí). Toto chování je nejmarkantnější u polyetylenu, kde je nejčastější příčinou ztráty užitných vlastností výrobku. Zejména v případě použití v potrubních systémech (ať již pro plynná či kapalná média) má selhání značné dopady jak ekonomické, tak bezpečnostní či ekologické. Stále se zvyšující kvalita materiálů a jejich aplikace ve stále náročnějších podmínkách klade i značné nároky na metodiku jejich zkoušení. Dlouhodobé testy, které se z pohledu hodnocení jeví jako spolehlivé, jsou již časově natolik náročné, že pro potřeby průmyslu již nevyhovují. Urychlením Full Notch Creep Testu, jedné z nejrozšířenějších metod zkoušení zejména trubkových materiálů, se zabývá tato práce.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Polyetylen

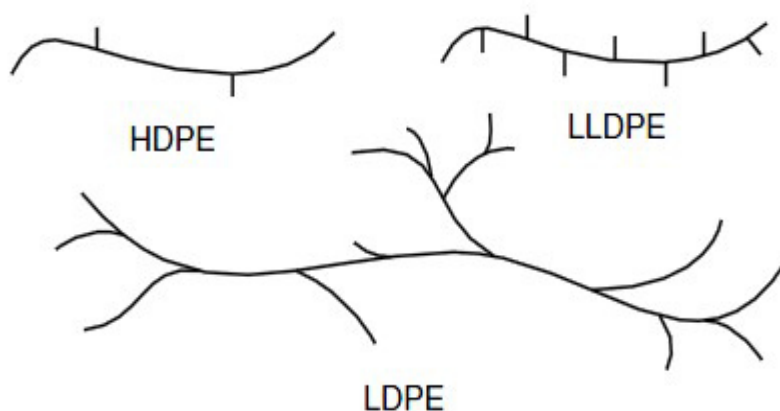
Vlastnosti polyetyleny a tím i jeho použití v praxi jsou výrazně ovlivněny jeho syntézou. Vhodnou volbou způsobu polymerace (složení katalyzátoru, iniciační systém) a složení reakční směsi lze připravit materiál s různou délkou řetězců, distribucí molekulových hmotností a větvením řetězců. Předmětem studia této práce jsou materiály provenience UNIPETROL RPA, která pro syntézu využívá plynofázní polymerační proces za použití heterogenních katalytických systémů a tudíž všechny PE materiály uvedené v této práci jsou komerčně dostupné HDPE

Základní konstituční jednotkou polyetyleny je etylen. Ten je v polymeru uspořádán do řetězců (Obrázek 1). Polymerační stupeň se pohybuje od 100 až více než 250 000. Molekulová hmotnost se pohybuje od 1400 až do 3 500 000 g/mol .



Obrázek 1: Polyetylen

Pod hodnotu polymeračního stupně 100 se jedná o oligomerní voskovité látky, které s ohledem na jejich vlastnosti nepovažujeme obecně za plasty. Pokud polymerační stupeň klesne pod hodnotu 8, jedná se o kapaliny či plyny.



Obrázek 2: Struktura jednotlivých typů polyetyleny: vysoko hustotní (HDPE); lineární nízko hustotní (LLDPE); nízko hustotní (LDPE) [3]

Velká rozmanitost vlastností polyetyleny je způsobena různým počtem, typem a umístěním bočních větví, rozdíly v molekulové hmotnosti a také přítomností proměnlivého množství krystalické fáze – krystalinitou. Podrobnější popis faktorů, které ovlivňují fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v kapitole 1.4. Boční větve se prakticky nacházejí u každého typu polyetyleny, kdy jejich četnost a délka nepřímo úměrně ovlivňují výslednou hustotu, podle které se jednotlivé typy polymeru rozdělují. Základní typy jsou uvedeny na Obrázku 2. Srovnání některých charakteristických vlastností výše zmíněných tří základních typů v Tabulce 1. Pro experimentální část této práce byl použit pouze HDPE, ostatními typy se experimentální část nezabývá [1][2][3].

Tabulka 1: Srovnání některých charakteristických vlastností různých typů polyetylenů [1]

Vlastnost	LDPE	LLDPE	HDPE
Hustota [g/cm^3]	0,915–0,935	0,910–0,925	0,941–0,967
Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]	106–112	125	130–133
Pevnost v tahu [MPa]	7–17	14–21	18–30
Modul pružnosti [MPa]	415–795	245–356	689–1654
Stupeň krystalinity [%]	30–54	22–55	55–77

1.1.1 HDPE

HDPE (High Density PE) je lineární, vysokohustotní typ polyetylenů, který je charakteristický vysokým stupněm krystalinity. Jako ostatní typy je za normálních podmínek v kaučukovitém stavu, protože teplota skelného přechodu T_g je pod $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jedná se o bílý, měkký materiál s nejvyšší tuhostí mezi polyetyleny a zároveň nejnižší permeabilitou. Je velice chemicky odolný a odolnější proti organickým rozpouštědlům než větvený PE.

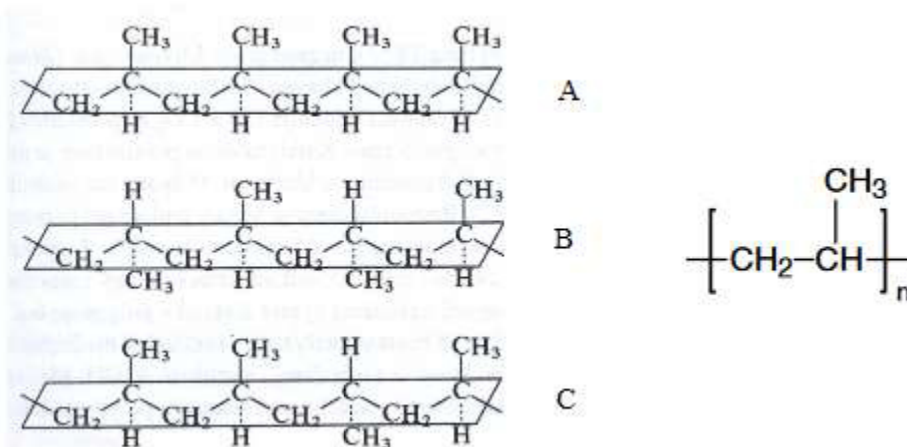
Z hlediska způsobu zpracování lze HDPE rozdělit na:

- Vstřikovací
- Vyfukovací
- Vlákná
- Trubkové
- Fóliové

Vybrané typy s vhodnou vnitřní strukturou jsou používány pro výrobu malých, středních i velkých nádob či kontejnerů pro chemické látky, potraviny. Kvůli své velké tuhosti je z něj vyráběno potrubí pro transport vody a plynů [1][2][5].

1.2 Polypropylen

Dalším použitým materiálem pro experimentální část je polypropylen. Jedná se stejně jako u polyetylenů o uhlíkatý řetězec, jehož konstituční jednotkou je ale propylen. Řetězec se od polyetylenů liší boční metylovou skupinou, která nahrazuje v řetězci atom vodíku.



Obrázek 3: Nalevo je porovnání jednotlivých stereoizomerů kde A) izotaktický, B) syndiotaktický, C) ataktický; napravo polypropylen [2]

To je příčina různých způsobů prostorových uspořádání metylových skupin na řetězci, neboli konfigurace řetězce, jež může tvořit 3 stereoizomery. Řetězec může být: syndiotaktický, izotaktický a ataktický (Obrázek 3). Tato konfigurace je neměnná, pokud nedochází k porušení chemických vazeb.

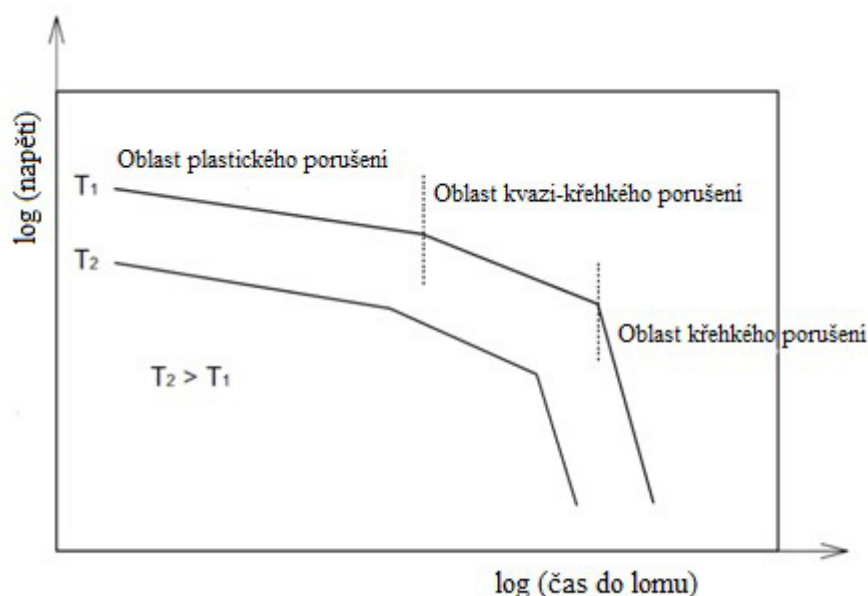
Rozdílná konfigurace ovlivňuje chování těchto stereoizomerů až do takové míry, že se prakticky používá a vyrábí výhradně izotaktický, kde takticita se může pohybovat až do 98 %. Izotaktický a syndiotaktický patří do skupiny semikrystalických polymerů. Ataktický má velice chudé zastoupení krystalické fáze, maximálně až 10 %. Molekulová hmotnost se pohybuje od 100 000 až po 600 000 g/mol. Další vlastnosti a jejich srovnání jsou uvedeny v Tabulce 2. [1][5][6].

Tabulka 2: Srovnání charakteristických vlastností PP [6]

Vlastnost	a-PP	s-PP	i-PP
Hustota [g/cm^3]	0,86	0,9	0,905
Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]	-	168	163
Pevnost v tahu [MPa]	0,8	61	30–35
Stupeň krystalinity [%]	5–10	30–40	40–60
T _g [$^{\circ}\text{C}$]	–20	–8	–10

1.3 Mezní stavy polymerních materiálů

Mezním stavem materiálu se rozumí stav, kdy těleso vyrobené z daného materiálu ztrácí svou schopnost přenášet mechanické napětí nebo když jeho deformace překročí stanovený limit. Příčinou ztráty schopnosti přenášet napětí je samotný lom – rozdělení tělesa na dvě nebo více částí. Z makroskopického hlediska můžeme popsat mezní stavy polymerů stejně jako pro jiné materiály. Je však nutné pro jejich viskoelastické vlastnosti vzít do úvahy faktor teploty a faktor rychlosti deformace nebo doby namáhání [10].



Obrázek 4: Ductile-to-brittle přechod [32]

Existuje několik mezních stavů, mezi které patří křehký lom, dále houževnatý, únavový a creepový lom. V případě HDPE trubkových materiálů jsou uvažovány v podstatě dva mezní stavy, které limitují jeho životnost a to křehký lom po dlouhé době provozu (SCG) a rychlé šíření trhliny (RCP). Uvedené dva mezní stavy se v reálných systémech nevyskytují výhradně izolovaně, ale materiál může vykazovat oba druhy chování. Právě polyetylen je zástupce tohoto druhu materiálu

Při namáhání materiálu v tahu dochází u materiálu k tzv. *ductile-to-brittle* přechodu. Pro vkládané napětí, které je větší než 0,5 násobek meze kluzu se při tahu uplatňuje porušení tzv. creepovým procesem. Pro napětí nižší než 0,5 násobek meze kluzu se materiál porušuje pomalým růstem trhliny (SCG) [19].

Čas do lomu u creepového průběhu selhání je závislý na teplotě a na velikosti napětí. U SCG závisí čas do lomu na mnohem více faktorech. Závisí na rychlosti nukleace a růstu trhliny v materiálu, ta závisí na aplikovaném napětí, teplotě a také na hloubce defektu, např. strukturního defektu, což je jedním z možných iniciátorů. Každý proces má svou vlastní kinetiku a konečný způsob porušení je závislý na tom, který z těchto dvou procesů je rychlejší při daném napětí, teplotě a hloubce defektu. Grafická závislost na Obrázku 4 zobrazuje závislost mechanického napětí na čase do lomu, jež je typické u HDPE trubkového typu a také vliv teploty. Za vyšší teploty při stejném napětí dojde k posunu do oblasti plastického porušení při současném zkrácení času do lomu. Dále pak už nastává další mezní stav, který souvisí s chemickou degradací řetězců [25].

1.3.1 Pomalé šíření trhliny

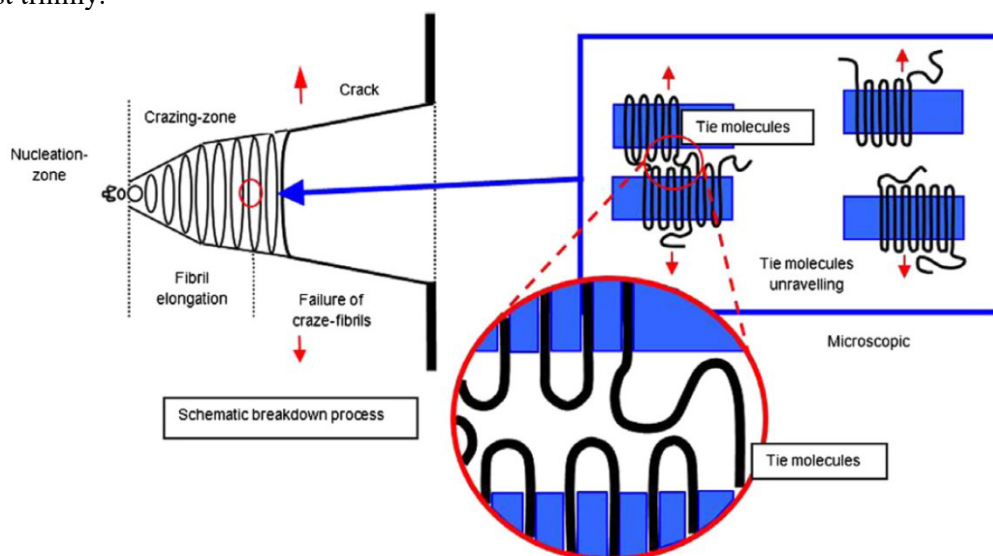
Pod pojmem křehký lom (*Slow Crack Growth – SCG*) rozumíme takový druh lokálního porušování materiálu, které není doprovázeno plastickými deformacemi. Ovšem pokud dojde k selhání materiálu vlivem křehkého lomu, neznamená to, že v materiálu nedošlo k plastické deformaci. Tento typ porušování materiálu je spojen s iniciací a růstem trhliny, kde právě v okolí trhliny můžeme pozorovat plastickou deformaci polymeru, ovšem plastickou deformaci pozorujeme pouze v oblasti trhliny, ne v celém objemu tělesa.

Proces křehkého lomu se nejčastěji vyskytuje u polyolefinů, které jsou namáhány napětím pod mezí kluzu. Jedná se o dlouhodobý proces, který může trvat i několik desítek let. Lze usuzovat, že tento proces určuje dobu životnosti materiálu [10].

1.3.1.1 Mechanismus SCG

Jak bylo zmíněno v předešlé kapitole, SCG je velice dlouhodobý proces. Jev se dá rozdělit na tři základní etapy, kde první etapa zahrnuje iniciaci mikrotrhliny, dále nastává stabilní růst trhliny a poslední etapou je nestabilní růst trhliny. Chemické a hlavně fyzikální heterogenity jsou pravděpodobně iniciátory první etapy SCG [1][26].

SCG je důsledkem vzniku dutin v amorfní fázi polymerního materiálu, která je ohraničena sousední krystalickou fází [27]. Zvyšováním creepové deformace nastává lokalizovaná plastická deformace amorfní fáze v blízkosti dutin a tato deformace je dále také spojena s částečným rozvolňováním řetězců v krystalické fázi. Po dobu iniciace je velikost defektu neměnná, ale dále následuje kvazi křehký růst trhliny.



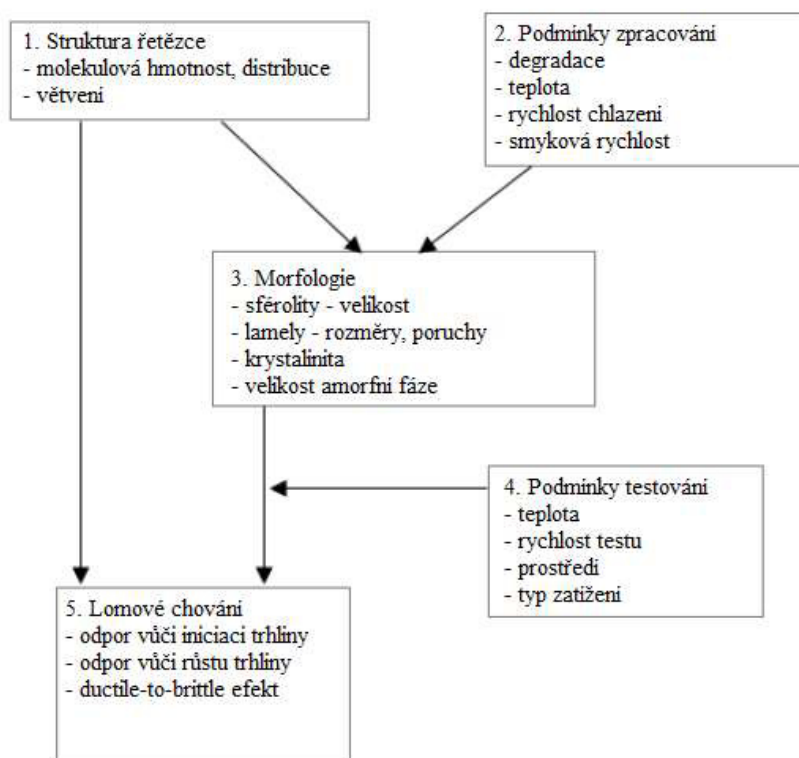
Obrázek 5: Mechanismus SCG v semikrystalických polymerech [28]

Trhlina se dále zvětšuje a vytváří se tzv. craze, což je trhlina, která je přemostěná velkým počtem mikrofibril, které zabraňují zvětšování a otevírání trhliny. Toto přemostění vzniká při iniciaci trhliny

v dutinách, kdy při jejich zvětšování dochází k natažení řetězců v jejich blízkosti. Tento jev byl pozorován pomocí SEM mikroskopie [21][22][23] a jeho grafické znázornění je uvedeno na Obrázku 5.

1.4 Parametry ovlivňující lomové chování polymerů

Vlastnosti polymerních materiálů, především mechanické, z pohledu odolnosti vůči SCG jsou ovlivněny velkým počtem faktorů, od struktury řetězců až po zpracovatelské podmínky (Obrázek 6).



Obrázek 6: Schéma parametrů ovlivňující lomové chování polymerů [29]

Mezi nejvýraznější faktory ovlivňující vlastnosti HDPE je molekulová hmotnost řetězců, od které se odvíjí míra krystalické a amorfni fáze a jejich vzájemné propojení pomocí tzv. tie molekul. S rostoucí délkou řetězce se zvyšuje šance, že řetězec bude zapojen ve více krystalických oblastech a tím bude větší obsah tie molekul, které mají za následek vyšší odolnost materiálu vůči SCG [29].

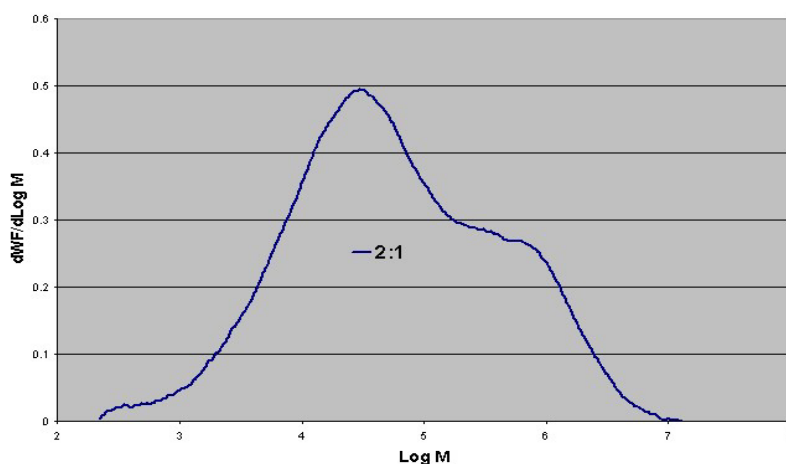
Pro zvýšení houževnatosti je připravuje kopolymerní HPDE zavedením butenových a hexenových větví. Tím se také zvyšuje propojení krystalických fází, ovšem s vyšším větvením klesá zastoupení krystalické fáze. Proto je důležité dosáhnout vyváženosti systému. Dále je nutné uvést, že také záleží na distribuci molekulové hmotnosti řetězců, protože rozvětvení u nízkomolekulární frakce má menší vliv než vysokomolekulární frakce, protože delší řetězce mají větší vliv na SCG. Význam distribuce molekulové hmotnosti a krystalinity je popsán v následujících kapitolách [24][31].

1.4.1 Distribuce molekulové hmotnosti

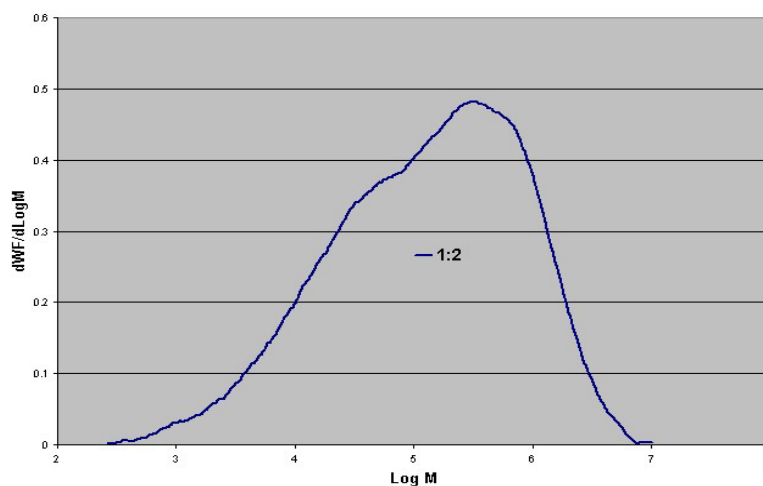
Pokud v systému dominuje nízkomolekulární frakce, pak materiál lze snadno zpracovat, avšak nemá dobré mechanické vlastnosti. S rostoucím zastoupením vysokomolekulární frakce se zlepšují fyzikální vlastnosti, avšak zpracovatelnost polymerního systému se zhoršuje.

Distribuce molekulových hmotností systému může být dvojího typu, a to unimodální nebo bimodální. U prvního případu se jedná o polydisperzní systém, ve kterém je zastoupení, neboli četnost, jedné molekulární frakce majoritní a ostatní frakce jsou minoritní. Bimodální systém vykazuje majoritní zastoupení dvou frakcí. A to jedna frakce je nízemolekulární a druhá frakce je

výšemolekulární. Důsledkem toho je systém, který lze poměrně snadno zpracovávat a má dobré mechanické vlastnosti, což je žádoucí. Zásadním parametrem pro přípravu kvalitního bimodálního materiálu je volba vhodného poměru obou frakcí. Na základě prakticky provedených testů lze konstatovat fakt, že s klesajícím zastoupením nízkomolekulární fáze a s rostoucí vysokomolekulární fáze dochází ke zlepšování mechanických vlastností a naopak. U materiálu s distribucí molekulové hmotnosti v poměru 2:1 (Obrázek 7) měl průměrný stanovený čas do lomu pro PENT test 59 h, vkládané napětí bylo 2,4 MPa při 80 °C. U materiálu, testovaném při stejných podmínkách s poměrovým zastoupením majoritních molekulových hmotností v poměru 1:2 (Obrázek 8) nedošlo ani po jednom roce měření k jeho selhání a muselo dojít ke zlomení vzorku v kapalném dusíku, aby mohly být provedeny jeho další analýzy [35].



Obrázek 7: Bimodální distribuce molekulové hmotnosti HDPE, zastoupení nízkomolekulární frakce ku vysokomolekulární 2:1



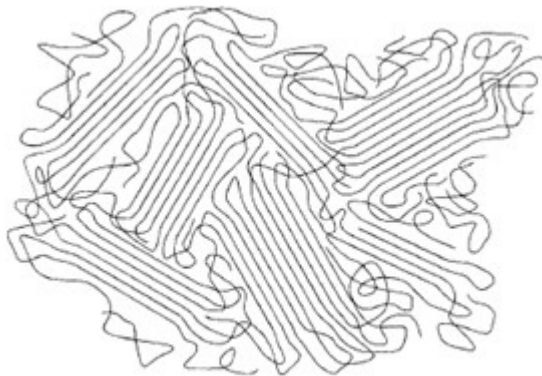
Obrázek 8: Bimodální distribuce molekulové hmotnosti HDPE, zastoupení nízkomolekulární frakce ku vysokomolekulární 1:2

1.4.2 Krystalinita

Aby systém mohl krystalizovat, musí být splněny dvě základní podmínky: velká ohebnost řetězce a jeho symetrie. Při porovnání s iontovými sloučeninami, u nichž tvoří krystalickou strukturu jednotlivé atomy, u polymerů tvoří "krystaly" celé řetězce.

Nadmolekulární struktura HDPE se skládá z krystalické a amorfni fáze. Míra propojení jednotlivých krystalických oblastí dlouhými řetězci přes amorfni fázi (tvorba „tie“ molekul) je hlavním faktorem společně s teplotou, který ovlivňuje mechanické vlastnosti materiálu.

Chování amorfni fáze je velice závislé na teplotě, resp. na bodu, který označujeme jako teplota skelného přechodu.



Obrázek 9: Morfologie semikrystalických polymerů [1]

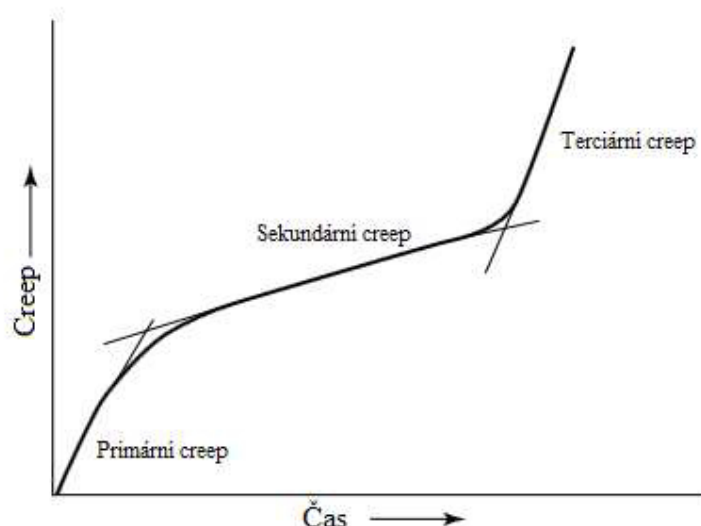
Pokud se pomyslně pohybujeme nad teplotou skelného přechodu, tak molekuly amorfni fáze mají dostatečnou energii, která jim umožňuje omezený pohyb, který se u krystalické fáze nevyskytuje. Pod teplotou skelného přechodu nemají dostatek energie a nedochází k pohybu, proto se nad teplotou skelného chovají elasticky a pod touto teplotou jsou velice křehké. Podíl krystalické a amorfni fáze je také daný rychlostí chlazení roztaveného polymeru. Semikrystalické polymery lze považovat za jakýsi kompozitní materiál, kdy například pevnost v tahu celkového materiálu lze popsat jako sumu pevností krystalické a amorfni fáze.

Tato specifická morfologie se odvíjí od molekulární podstaty řetězce a dále od výrobních podmínek. Veškeré typy polyethylenu jsou semikrystalické a je prakticky nemožné zabránit tvorbě této morfologie při výrobě, avšak s rostoucí délkou řetězce a rostoucím stupněm větvení řetězce se podíl krystalické fáze snižuje. Výsledné vlastnosti polymeru jsou spojovány s poměrem krystalické a amorfni fáze, s jejich velikostmi a uspořádáním [1][3].

1.4.3 Creep

Další charakteristickou vlastností polymerních materiálu je jejich podléhání tzv. creepu. Jedná se o typ deformace, jehož příčinou je působení konstantního zatížení a důsledkem tzv. tečení pevného materiálu. Ke creepovému chování dochází pod hodnotou napětí, při kterém dochází k mezi kluzu,

Deformace je měřena sledováním prodloužení testovaného vzorku v závislosti na čase, kdy měření může být buď přímé za použití extenzometrů, nebo nepřímé za použití tlakových čidel. Creepová deformace probíhá ve třech krocích Obrázek 10. První fáze, neboli primární creep, má rychlý průběh a s časem se zpomalí. Ve fázi druhé je rychlost rovnoměrná a v porovnání s primárním creepem má menší strmost. Terciární creep má opět rychlý průběh jako tomu je u primárního a terminací creepu je prasknutí materiálu [7][10].



Obrázek 10: Časový průběh creepu [7]

1.5 Environmental stress cracking

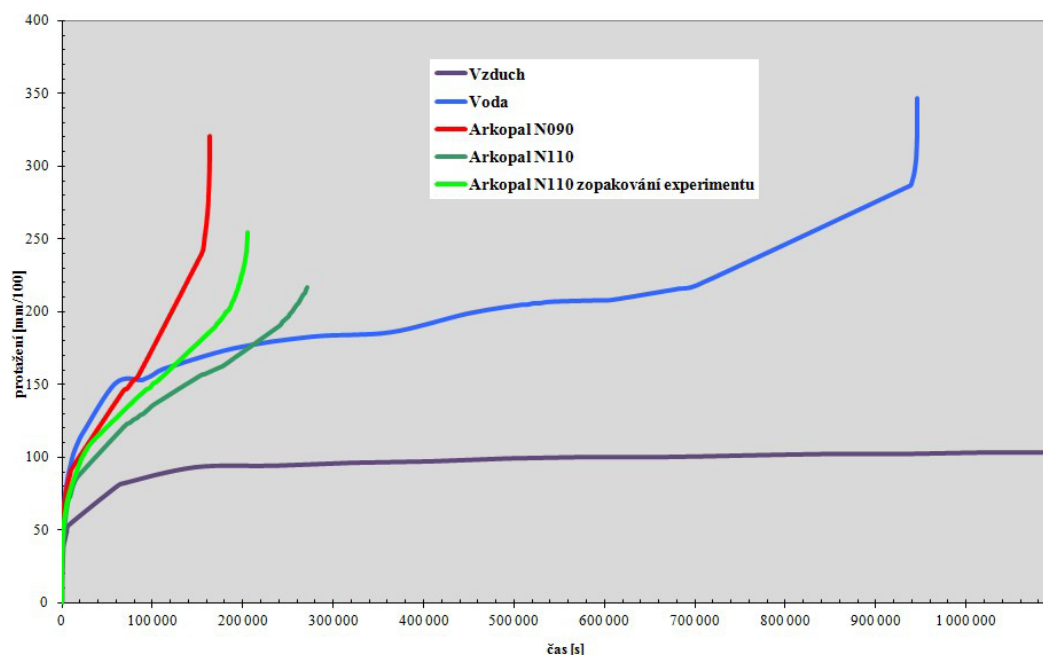
Dosud bylo pojednáváno o vlastnostech materiálu, jejich reakce na síly, jež na ně působí a také byly zmíněny faktory, které toto chování ovlivňují. Avšak jeden z faktorů, který má zásadní vliv, zmíněn nebyl, a to je prostředí, ve kterém se materiál nachází. Protože předmětem zkoumání praktické části je HDPE, ze kterého je vyráběno např. potrubí, ve kterém proudí kapalina či plyn, je velice důležité brát v potaz také vliv aktivního prostředí.

Za environmental stress cracking je tedy označován děj, kdy dochází k mechanickému selhání polymerního materiálu vlivem ukládaného napětí v kombinaci s prostředím, jež urychluje iniciaci trhlin v mikrostruktuře, protože částice média se aktivně účastní tohoto děje. Je důležité zmínit fakt, že při tomto jevu se částice aktivního prostředí účastí děje pouze z fyzikálního hlediska.

Při interakci částic s daným polymerem nedochází k chemickým reakcím mezi částicemi kapaliny či plynu a řetězcí polymeru. Jev, při kterém dochází k chemickým změnám podstaty polymeru, se označuje stress corrosion cracking [4][12].

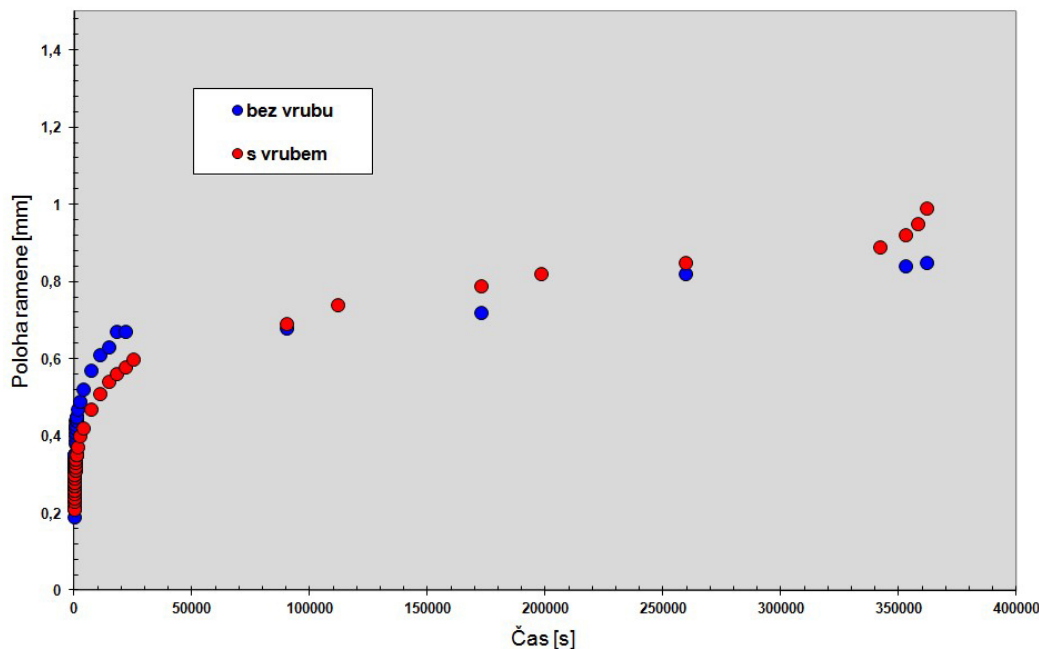
1.5.1 Vliv aktivního prostředí

Míra interakce mezi částicemi aktivního prostředí a polymeru je dána jejich vzájemnou afinitou. Většina kapalin urychluje proces selhání materiálu vůči vzduchu. Tedy i vodu můžeme považovat za aktivní prostředí. Mezi látky, které nejvíce urychlují ESC, jsou především povrchově aktivní látky, naopak některá rozpouštědla nebo agresivní látky jako např. silné anorganické kyseliny jsou v porovnání s nimi neúčinné. Porovnání jednotlivých médií lze vidět na Obrázku 11, kde největší účinek lze pozorovat u povrchově aktivních látek [4][14][33].



Obrázek 11: Prodloužení těles v závislosti na zvoleném detergentu [33]

Při ESC dochází k smáčení povrchu polymerního materiálu použitou kapalinou. Jedním z diskutovaných vysvětlení urychlení ESC je přechod molekul kapaliny do polymeru. Tím dochází k z bobtnání a vlivem interakce částic kapaliny s polymerními řetězci v amorfni fázi se zvyšuje jejich pohyblivost a tím nastává lokální změkčení materiálu. Existuje zde možnost, že částice pronikají i dokrystalické fáze, ačkoli přítomnost částic zatím nebyla jednoznačně prokázána [12].



Obrázek 12: Závislost protažení těles s časem s vrubem a bez vrubu [33]

Dále se ukázalo, že čím méně se parametr rozpustnosti kapaliny liší od parametru rozpustnosti materiálu, na který kapalina působí, tím je urychlující efekt vyšší. Dalším důležitým parametrem je velikost molárního objemu částic aktivního prostředí. Důležité je také zmínit, že absorpce je závislá na vkládaném napětí a s rostoucím napětím se razantně zvyšuje. Ovšem pokud na materiál není vkládáno napětí, tak k absorpci dochází obtížně. Částice se absorbují snadněji do materiálu v místech defektů

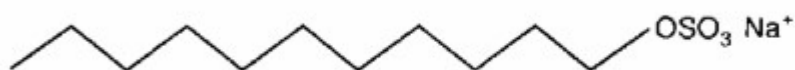
než do hladké neporušené plochy, jak je znázorněno na Obrázku 12. Mezi faktory, které mají vliv na průběh ESC, patří teplota, velikost vkládaného napětí cyklické namáhání. Všechny tyto faktory snižují čas do lomu. Molekulová hmotnost a krystalinita mají opačný vliv [4][12].

1.6 Povrchově aktivní látky

Jedná se o amfifilní organické látky, jejichž společné a charakteristické vlastnosti jsou snižování povrchové energie na fázovém rozhraní, kde se koncentrují. To má za důsledek, že tyto látky mohou snadno pěnit, emulgovat a smáčet povrch pevných látek.

Zmíněné vlastnosti jsou dány strukturou jejich molekul. Molekula povrchově aktivní látky má dvě charakteristické části, kde jedna je nepolární, kterou často reprezentuje dlouhý uhlíkatý řetězec a má hydrofobní charakter, a druhá polární, hydrofilní, ta může být iontového nebo neiontového charakteru (Obrázek 13). Hydrofobní část velice málo interaguje s molekulami vody ve vodném prostředí v porovnání s hydrofilní částí, která interaguje silně s vodou prostřednictvím dipólové nebo iontově-dipólové interakce.

Další z charakteristických vlastností povrchově aktivních látek je tvorba agregátů v roztoku, neboli tvorba micel. Jednotlivé micely jsou složeny z molekul detergentu, jež se v anglické literatuře označuje jako *unimer*. Tvorba micel je alternativní proces a dochází k němu současně při jejich koncentrování na fázovém rozhraní, protože molekuly se snaží co nejvíce snížit kontakt mezi hydrofobní částí a molekulami vody a tím snížit energii systému. Proto tedy výsledná micela má tvar kulového agregátu, kdy nepolární řetězec je uvnitř micely a na povrchu se koncentruje polární část, jež ochotně interaguje s vodou. Takový jev se musí brát v potaz, protože jen volně rozptýlené molekuly detergentu se podílejí na snižování energie na mezifázovém rozhraní, naopak agregované částice nikoliv. Mezi agregovanými a volně rozptýlenými částicemi se ustavuje rovnováha, která je především dána strukturou povrchově aktivní látky. K tvorbě micel dochází už při velice nízkých koncentracích. Pokud překročíme kritickou micelární koncentraci neboli KMK, dojde k tvorbě micel v roztoku [15][16][17].



Obrázek 13: Příklad povrchově aktivní látky [18]

1.6.1 Ionogenní detergenty

Molekuly těchto látek obsahují hydrofilní skupinu, které ve vodném prostředí vytváří ion. Sloučeniny této skupiny lze dále dělit na aniontové, kationtové a amfolytické, podle toho, jaký ion vytváří ve vodném prostředí.

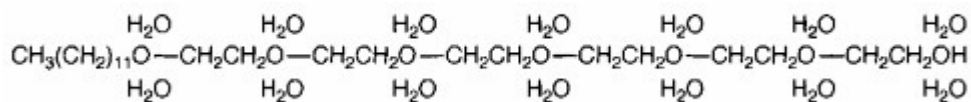
Mezi aniontové detergenty řadíme karboxyláty, sulfáty, sulfonáty, a fosfáty, které ve vodném prostředí vlivem disociace nesou záporný náboj. Kladně nabitými ionty jsou převážně sodný, draselný nebo amonný. Tyto detergenty mají jednu velkou nevýhodu a to je jejich reaktivita s vápenatými ionty rozpuštěnými ve vodě. Mohou s nimi reagovat za tvorby nerozpustných solí, čímž ztrácejí svou schopnost smáčet. Těmto reakcím podléhají především detergenty s karboxylovou skupinou. Naopak sulfonáty a sulfáty jsou snadno hydrolyzovatelné kyselinami a proto jsou vápenatými ionty ovlivněny méně. Typický aniontový detergent je uveden na Obrázku 13.

Kationtové detergenty jsou ve většině případů založené na chloridech nebo bromidech, či alkyl substituované sírany kvarterních amoniových solí.

Amofytické detergenty jsou nejmenší skupinou ionogenních detergentů. Jejich vlastnosti se odvíjejí od pH roztoku ve kterém se nacházejí, protože to určuje míru disociace [15][16][17]. Nejsou příliš používány především kvůli své vysoké ceně.

1.6.2 Neionogenní detergenty

Neionogenní detergenty jsou velkou skupinou povrchově aktivních látek, které se opět skládají ze dvou hlavních částí, ovšem hydrofilní část ve vodě nedisociuje. U většiny detergentů této skupiny je hydrofilní část tvořena polyoxyetylenovým nebo polyoxypropylenovým řetězcem a v porovnání s iontovými detergenty je polární část poměrově daleko větší než u předchozí skupiny a často vykazuje podobnost ve velikosti s nepolární částí nebo je dokonce větší. Hydrofobní část je opět tvořena uhlíkatým řetězcem nebo aromátem.



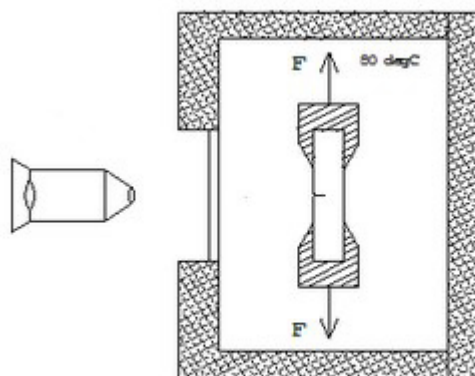
Obrázek 14: Interakce polyoxyetylenového řetězce s molekulami vody [18]

Oproti iontovým detergentům hydrofilní část molekuly interaguje s molekulami vody pomocí vodíkových můstků, respektive vlivem volných elektronových párů na atomech kyslíku Obrázek 14. To má za důsledek jejich specifické chování při zvyšování teploty, kdy dochází ke snižování jejich rozpustnosti. Při dosažení určité teploty, v anglické literatuře označována jakou cloud point, dochází k zakalení původně čirého roztoku, protože se přerušují vodíkové můstky mezi atomy kyslíku a molekulami vody. To lze také označovat za vratnou dehydrataci hydratovaného řetězce. Přítomnost solí do jisté míry snižuje cloud point, protože soli jsou kompetitivní při interakcích s molekulami vody. Dále má vliv na jejich rozpustnost délka obou částí. Čím delší je polární část, tím je rozpustnost ve vodě vyšší a naopak [15][16][17].

1.7 Metody měření SCG

1.7.1 The Pennsylvanian Notch Tensile test – PENT test

Ten je popsán přesně normou ISO 16241, která je založená na ASTM F 1473, jež byla sepsána skupinou Prof. Normana Browna z Univerzity v Pensylvánii. Vzorky pro tento druh testu musí být vyrobeny podle podmínek daných normou, to znamená lisováním při konkrétně definovaném tlaku a teplotě chladnutí. Měření probíhá na vzduchu při 80 °C. Vzorek je navrubován jedním vrubem. Vzorek u tohoto typu testu může mít tvar kvádru nebo může být trubkového tvaru. Měří se přímo růst trhliny mikroskopem, umístěný před komorou se vzorkem, jako lze vidět na Obrázku 15 [34].

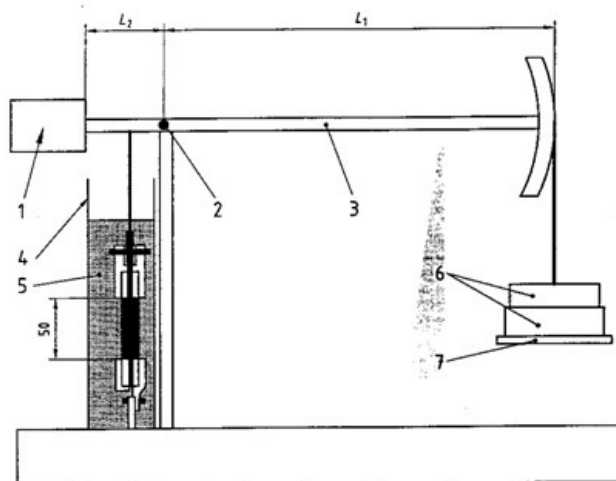


Obrázek 15: Schéma PENT testu [29]

1.7.2 Full Notch Creep Test – FNCT

Tato metoda je přesně popisována normou ISO 16770 a původně byla tato metoda publikována v roce 1987 podle Iimura a Fleibnera. (Dle normy je dán výrobní postup vzorku, ten je pro každou

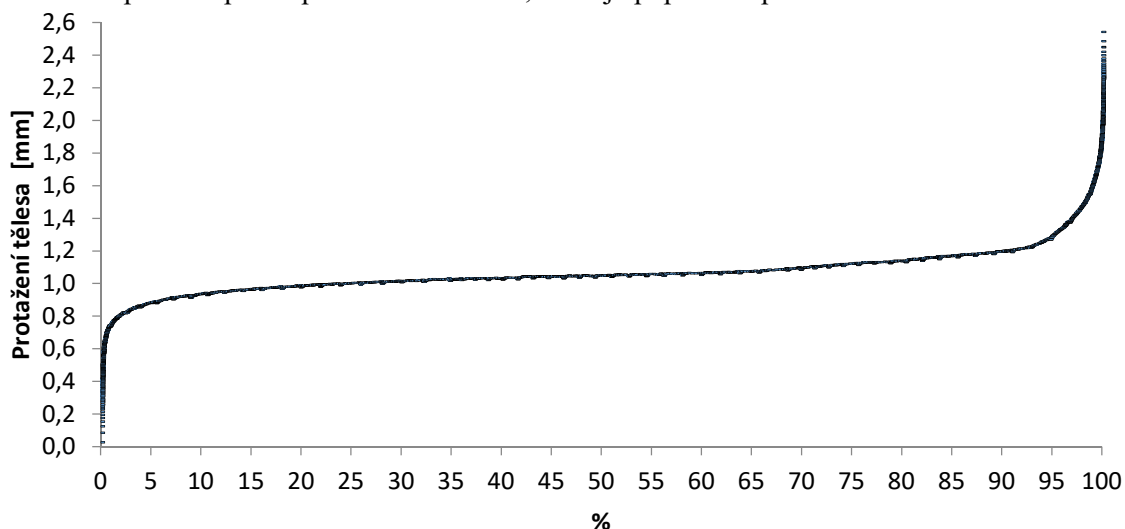
metodu odlišný). U FNCT testu je vrub umístěn kolem celého obvodu testovaného vzorku, kdy hloubka vrubu je $17 \pm 2 \%$ celkové tloušťky. Dalším rozdílem od ostatních provedení je prostředí, ve kterém SCG probíhá. Pro urychlení testu se používají vodné roztoky detergentů, které akcelerují selhání materiálu. Dále pak 2NCT test neboli *2-Notch Creep Test* je totožný provedením jako FNCT, jak z názvu vyplývá, tak se záměrně vytvářejí pouze dva vruby.



Obrázek 16: Schéma FNCT testu (1-protiváha, 2-upevnění ramene, 3-rameno, 4-stěna nádoby, 5-aktivní prostředí, 6-závaží, 7-nosič)

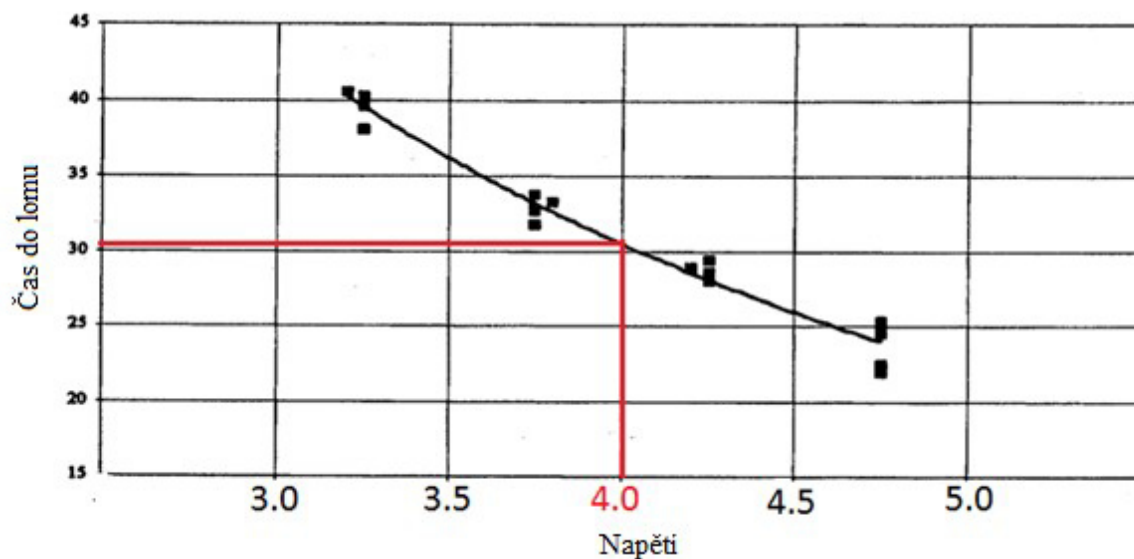
1.7.3 Metodika vyhodnocení FNCT testu

Vzorek se zavěsí na experimentální zařízení a temperuje se při příslušné teplotě po dobu předepsanou normou. Dále se spustí měření aplikováním napětí a zahájením měření času do lomu pro jednotlivá tělesa. Čas do lomu je hlavním sledovaným parametrem. Naše experimentální zařízení umožňuje navíc měřit protažení tělesa v čase. Charakteristický záznam protažení tělesa v závislosti na čase je znázorněn na Obrázku 17. Toto vyhodnocení je obvyklé u PENT testu; u FNCT testu se tohoto vyhodnocení používá pouze pro studium křivek, které je popsáno v praktické části.



Obrázek 17: Průběh PENT testu

Při vlastním měření se testovaný materiál podrobí působení několika různým hodnotám napětí, kterým následně připadají různé časy do lomu. Tato data se vynesou do grafu, vytvoří se křivka, ze které se stanoví čas do lomu pro referenční napětí, které v našem případě odpovídá hodnotě 4 MPa (Obrázek 18). Vyhodnocení odpovídá normě ISO 16770-1.



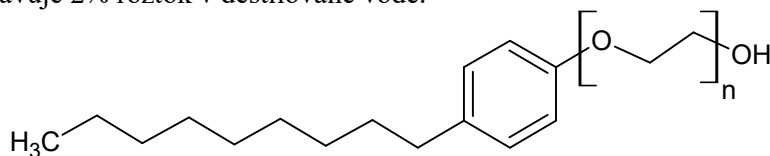
1.8 Faktory ovlivňující výsledky testů

SCG je ovlivněn mnoha faktory, které mají zásadní vliv na průběh a také na výsledek celého testu. Jedná se o tvar tělesa, vkládané napětí, teplotu prostředí, ve kterém se test provádí, dále také závisí i na výrobním postupu vzorků, kterým vytváří u materiálu určitá morfologie. Dále také na vrubu [34].

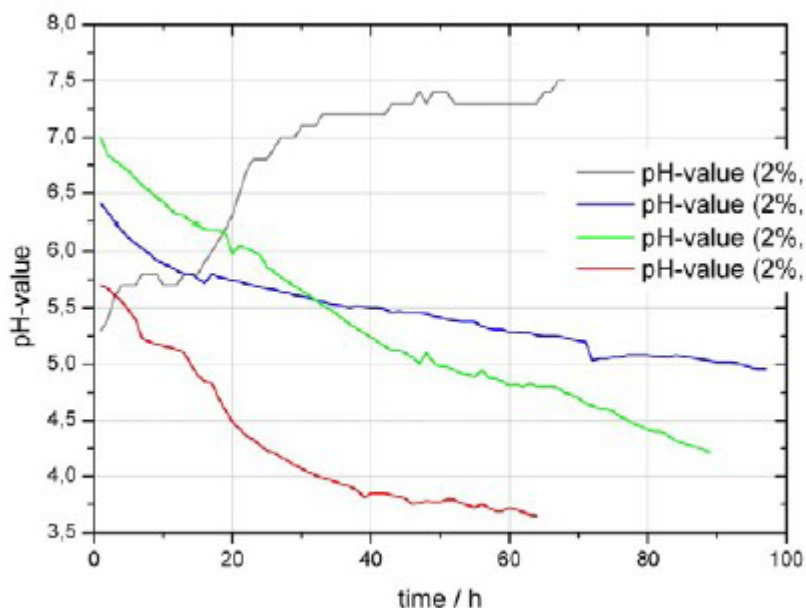
1.8.1 Vliv aktivního prostředí

U těchto testů je často využíváno povrchově aktivních látek, především u FNCT, kde urychlují celkový test, přesněji urychlují šíření trhliny ve vzorku, neboli SCG. Řádově dochází k urychlení ze stovek či tisíců hodin na desítky až stovky. Jejich negativní vlastností je nízká stabilita v závislosti na čase nebo teplotě, což se projeví změnou koncentrace nebo jejich inhibicí a ztrátou schopnosti snižovat energii na fázovém rozhraní těleso/prostředí.

Standardně u FNCT testů se používají neionogenní detergenty na bázi nonylfenyl n-etoxylát (Obrázek. 19), jejichž obchodní název je Arkopal, Igepal. Uvedený Arkopal není chemické individuum ale směs nonylfenyl n-etoxylátů o různém počtu n, tedy počtu etylenoxidových skupin. Standardně se připravuje 2% roztok v destilované vodě.

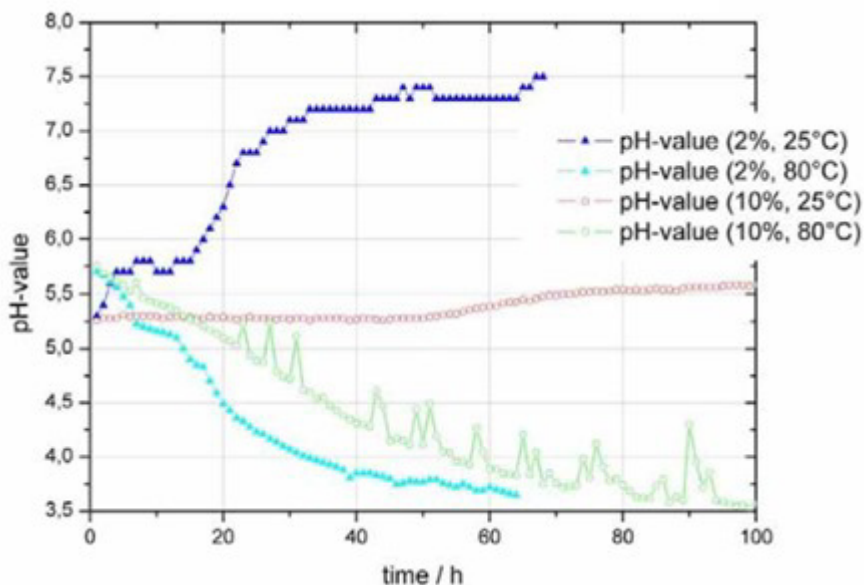


Obrázek. 19: Nonylphenyl *n*-etoxylát



Obrázek 20: Grafické znázornění závislosti hodnoty pH na čase 2% Arkopalu o různých teplotách měření [34]

Arkopal je jedním z detergentů, které mají omezenou stabilitu v závislosti na čase. Postupně dochází k oxidaci ethoxy skupin. Nepolární řetězec nepodléhá degradaci. Při zvýšených teplotách hodnoty pH klesají, čím vyšší teplota tím je změna pH s časem větší. Nejvyšších hodnot dosahuje při teplotě 80 °C (Obrázek 20). Pokud dochází k dalšímu zvyšování teploty, tak už nedochází k dalšímu snižování hodnot pH, protože množství rozpuštěného kyslíku s rostoucí teplotou klesá a při teplotě 100 °C je obsah kyslíku ve vodě rovný nule. Naopak při normální teplotě dochází v závislosti na čase k opačnému efektu a to růstu hodnot pH.



Obrázek 21: Grafické znázornění časové závislosti hodnoty pH u roztoků o různých koncentracích a teplot [34]

Dále se ukázalo, že i rozdílná koncentrace má vliv na míru degradace a tedy i na změnu pH Arkopalu. Z Obrázku 21 je zřejmé, že degradace 10% roztoku Arkopalu probíhá pomaleji než 2% při 80 °C. Při 25 °C se hodnoty pH 10% roztoků s časem příliš nemění v porovnání s 2%. Vysvětlení tohoto jevu je takové, že molekuly v 10% roztoku Arkopalu jsou blokovány ostatními a proto nemůžou přijít do kontaktu s molekulami kyslíku. V normě ISO 16770 je uvedeno, aby při použití nového roztoku Arkopalu bylo provedeno měření až po 330 hodinách temperace a maximální doba používání by neměla přesáhnout 2 500 hodin [34].

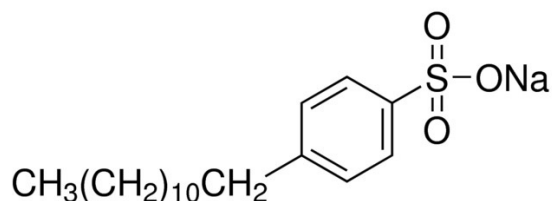
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité materiály

2.1.1 Použité detergenty

Jako aktivní médium pro vytvoření podmínek pro ESC byly použity vodné roztoky detergentů Arkopal N110, neboli 4-nonylfenyl-polyetylenglykol, a dodecylbenzensulfonátu sodného. U Arkopal N110, po chemické stránce, se jedná o neionogenní detergent, který se neochotně rozpouští ve vodě a není chemickým individuem.

Dodecylbenzensulfonát sodný patří do skupiny ionogenních povrchově aktivních látek. Jeho polárnější hydrofilní část molekuly, v porovnání s Arkopalem, umožňuje snadnější rozpouštění. V porovnání s Arkopalem je náchylný na přítomnost volných iontů ve vodě, avšak nepodléhá oxidaci rozpuštěným kyslíkem



Obrázek 22: Dodecylbenzensulfonát sodný

Tabulka 3: Základní charakteristika použitých detergentů [32]

Látka	M_w [g/mol]	n	n_c
Arkopal N110	724	11	9
Dodecylbenzensulfonát sodný	348,5	-	12

2.1.2 Testované polymery

Pro sledování ovlivnění průběhu a zejména délky trvání FNCT testu bylo použito několik typů kopolymerů PE. Jedním z materiálů byl kopolymer etylen-hexen LITEN VB85, který má širokou distribuci molekulových hmotností, vykazuje dobrou zpracovatelnost, houževnatost a vysokou odolnost proti korozi při napětí. Materiál je využíván pro vytlačování desek pro svařované nádoby a pro výrobu folií.

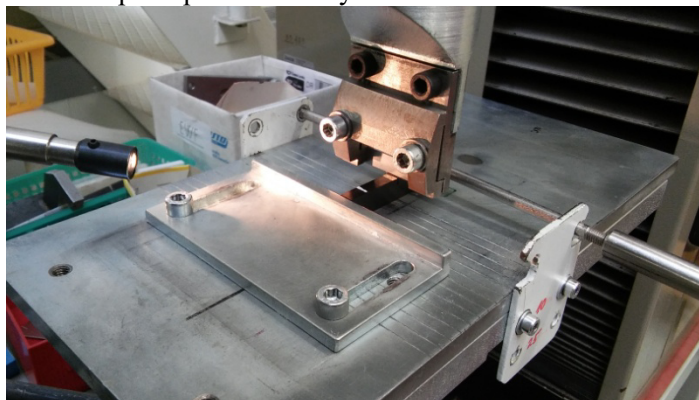
Dále byl použit typ LITEN PL 10, což je kopolymer s UV stabilizací, vhodný pro výrobu tlakových trubek pro rozvod vody, pro opláštění trubek a pro výrobu vytlačovaných desek a profilů. Také byl použit kopolymer LITEN VL 20N se širokou distribucí molekulových hmotností, vhodný pro zpracování vytlačováním a typickou aplikací je výroba geomembrán. Dále byl použit konkurenční polymer A a B, které mají vysokou odolnost proti ESC. V rámci této práce byly použity komerčně dostupné HDPE a jeden vzorek PP (R2311) připravený v laboratořích Polymer Institute Brno

Tabulka 4: Charakteristika použitých polymerů

Typ materiálu	Várka	MI2.16kg	MI21.6kg	MFR	D	
VB85	E2014-5073	0.11	14.6	132.6	945.2	
VL20N	E2015-5461	0.18	21.1	117.2	940.4	
VL20N	E2014-5491	0.16	19.8	123.7	938.2	
PL10	E2015-2261					
PL10	E2016-4206					
PL10	E2015-2334	0.07			950.0	
Konkurenční A	-					
Konkurenční B	-					
R2311	polypropylen	0.3	minirandom PP		XS=4.6%, C ₂ =0.5%	

2.2 Příprava vzorků

Pro přípravu vzorků byla vyrobena z příslušného materiálu deska na lisovacím přístroji, ze které pak byly vyřezány vzorky. Podmínky pro výrobu desky jsou uvedeny v Tabulce 5. Vzorky byly připravené frézováním 24 h po vylisování desky. Parametry vzorků jsou uvedeny v Tabulce 6. Dále byl u vzorku vytvořen po celém obvodu vrub předepsané hloubky Obrázku 23.



Obrázek 23: Vrubování

Tabulka 5: Podmínky pro lisování vzorku

Tloušťka [mm]	Teplota [°C]	Rychlost chlazení [°C/min]	Čas předehřátí [min]	Tlak [MPa]	Doba působení [min]
6	180	15 ± 2	20	5	10
10	200	3,5 ± 1,5	25	10	40

Tabulka 6: Parametry vzorků

Vzorek	Délka [mm]	Šířka [mm]	Tloušťka [mm]	Hloubka vrubu [mm]
A	100 ± 10	10,0 ± 0,1	10,0 ± 0,1	1,6
B	90 ± 10	6,0 ± 0,1	6,0 ± 0,1	1,0
C	100 ± 10	10,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1	1,6/0,6

Pro materiály určené k výrobě trubek či desek se používají parametry vzorku A. Pro materiály vyrobené vyfukováním či extruzí se používají parametry vzorku B a pro vstřikovací C. Pro experimentální měření byly použity vzorky o rozměrech a zpracování A.

2.3 Měření

Samotné měření časů do lomu u vybraných polymerů probíhalo na celkem třech experimentálních stanicích.

První experimentální stanice je schopná měřit sadu pouze tří vzorků současně (Obrázek 24). Detergent je umístěn v temperovaných nádobách, kde teplota je udržována pomocí termostatu. Volba teploty se pohybuje v rozmezí 30 – 90 °C a je pro všechny tři nádoby stejná. Celkový objem roztoku aktivní látky ve všech nádobách je přibližně 2,5 l a tedy příprava nového nebo výměna aktivního média je časově velice nenáročná. V nádobách dochází k odpařování vody z roztoku detergentu. Vlivem toho se mění koncentrace detergentu. Udržování stálé koncentrace roztoku je zajištěno doplňováním vody ze zásobníků, jež jsou součástí zařízení. Čas do lomu je stanovený pomocí stlačení spínače, který leží pod každým ramenem zařízení a zastaví časovač.



Obrázek 24: Experimentální stanice pro tři tělesa vlevo; zásobníky pro doplňování vody vpravo

Dále probíhalo měření na dvou dalších experimentálních stanicích, na kterých je možno měřit až 12 zkušebních těles současně.



Obrázek 25: Experimentální stanice pro 12 těles

Zkušební tělesa byla upnuta do čelistí a umístěna do testovací polohy. Napevno byly upevněny jen v dolní části zařízení a následně byly ponořené do roztoku detergentu, kde byly ponechány 24 h temperovat. Hmotnost závaží byla pro požadované napětí vypočítána podle vztahu:

$$M = \frac{A \cdot \sigma}{9,81 \cdot R}, \quad (1)$$

kde A je plocha ligamentu, σ je zvolené napětí a R představuje pákový poměr závěsu. Po uplynutí doby temperace byly napevno upevněny zkušební tělesa i v horní části a déle bylo spuštěno měření.

Po lomu vzorků se déle pak byla změřena skutečná plocha ligamentů. Zkušební těleso po lomu lze vidět na Obrázku 26.



Obrázek 26: Zkušební těleso po lomu

2.3.1 Záznam měření

Zařízení je osazeno třemi úchylkoměry (Obrázek 27), které umožňují zaznamenávat, uchovávat a zpracovávat změny protažení zkušebního tělesa v čase. Systém je navržen tak, aby měřil v pravidelných intervalech protažení tělesa a záznam provedl pouze v případě kladných změn. Úchylkoměr je schopen měřit na tři desetinná místa. Naměřená data jsou z úchylkoměru automaticky přenášena a zpracovávána v programu na počítači, který vykresluje závislost prodloužení tělesa na čase.

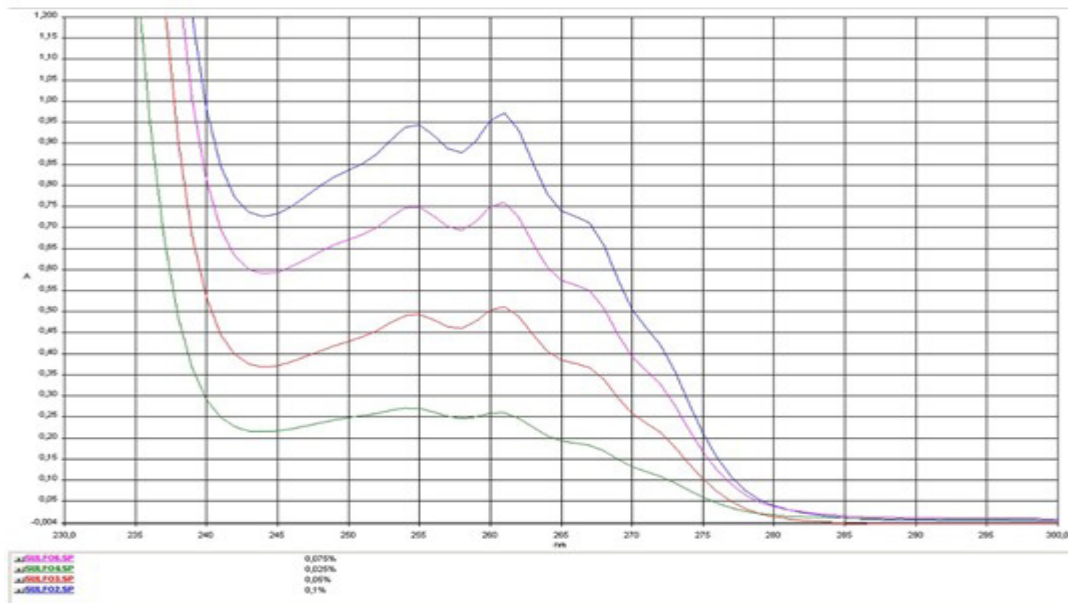


Obrázek 27: Digitální úchylkoměry

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

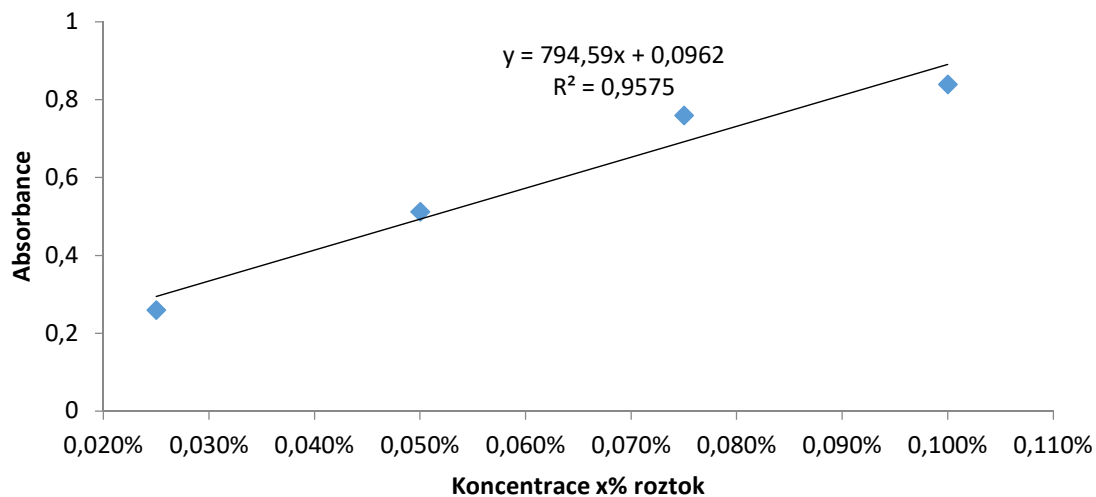
3.1 Koncentrace detergentu

V předešlé kapitole 2.3 bylo zmíněno, že dochází k odpařování vody z roztoku detergentu a tedy je nutno vodu doplňovat ze zásobníku.



Obrázek 28: Spektra dodecylbenzensuflnát sodného

Při doplňování vody dochází nasávání malého množství roztoku do kapiláry, což má při opakovaném doplňování za následek ředění roztoku detergentu v lázni. Tato skutečnost byla potvrzena na roztoku dodecylbenzensulfonátu sodného.



Obrázek 29: Kalibrační křivka

Byl připraven 9,15% roztok, který byl zahříván na 80 °C po dobu, dokud nebyly zcela vyprázdněny doplňovací nádoby (cca 72 hodin). Průběžně byly odebrány vzorky jak z roztoku detergentu, kde se standardně nacházelo testovací zkušební těleso, tak z doplňovacích nádob, kam byla část roztoku nasávána.

Koncentrace jednotlivých vzorků byla stanovena pomocí UV/VIS spektroskopie za použití dříve sestavené kalibrační křivky (Obrázek 29). Nejvyšší koncentrace po odpaření maximálního množství

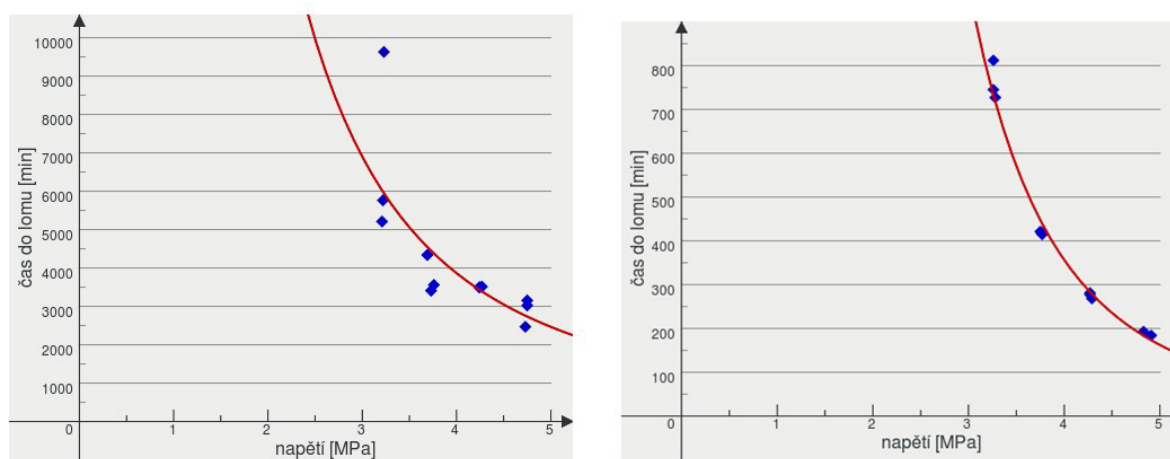
vody před doplněním vzrostla z původních 9,15 % na konečných 9,55 % v lázni. Nejnižší zaznamenaná koncentrace byla 8,20 %. Vzhledem ke skutečnosti, že nebyl pozorován vliv koncentrace na čas do lomu v rozsahu koncentrace 5–50%, lze konstatovat, že změna koncentrace nijak neovlivňuje průběh měření.

3.2 Porovnání urychlení času do lomu

Použité materiály jsou uvedené v Tabulce 4. Pro každý materiál byly stanoveny časy do lomů pro čtyři hodnoty nominálního napětí a to 3,25 MPa; 3,75 MPa; 4,25 MPa a 4,75 MPa. Vždy byla měřena sada 12 vzorků po třech pro každou hodnotu nominálního napětí. Z naměřených hodnot byl vypočten čas do lomu pro referenční napětí 4 MPa. Měření probíhalo v 10% dodecylbenzensulfonátu sodném a v 2% roztoku Arkopalu. Dále bylo vypočteno urychlení testu, tedy snížení času do lomu v roztoku dodecylbenzensulfonátu sodném oproti roztoku Arkopalu. Veškeré výsledky jsou uvedeny v Tabulce 7.

Tabulka 7: Porovnání výsledků časů do lomu a urychlení

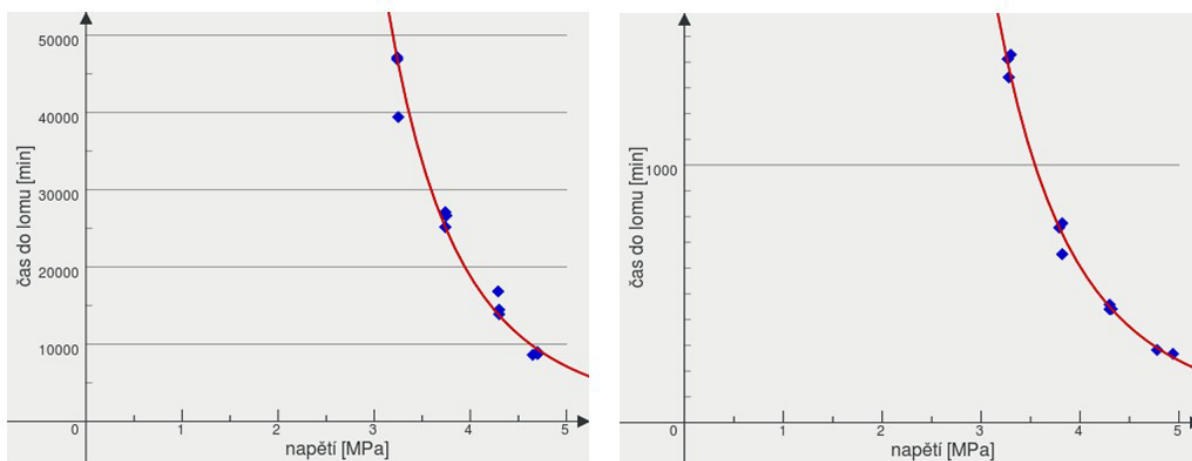
Materiál	Várka	Čas do lomu [h]		Urychlení
		Arkopal N110	DBSNa	
VB85	E2014-5073	64,4	5,67	11,4
VL20N	E2015-5461	313,2	10,1	31,0
PL10	E2015-2334	70,0	7,2	9,7
PL10	E2015-2261	83,4	4,2	20,0
VL20N	E2014-5491	400,6	20,1	20,0
Konkurenční A	-	47,8	8,3	5,8
Konkurenční B	-	29,8	3,8	7,7
R2311	polypropylen	2238,1	409,7	5,5
PL10	E2015-2334	88,4	8,2	10,8
PL10	E2015-2261	53,03	5,3	10,0



Obrázek 30: Porovnání křivek v prostředí Arkopalu vlevo a DBSNa napravo u materiálu VB85 várky E2014-5073

U všech vzorků měřených v roztoku dodecylbenzensulfonátu sodného bylo urychlení celého procesu selhání materiálu oproti roztoku Arkopalu. Vždy se jedná o několikanásobné urychlení a v mnohých případech se jedná až o desetinásobky.

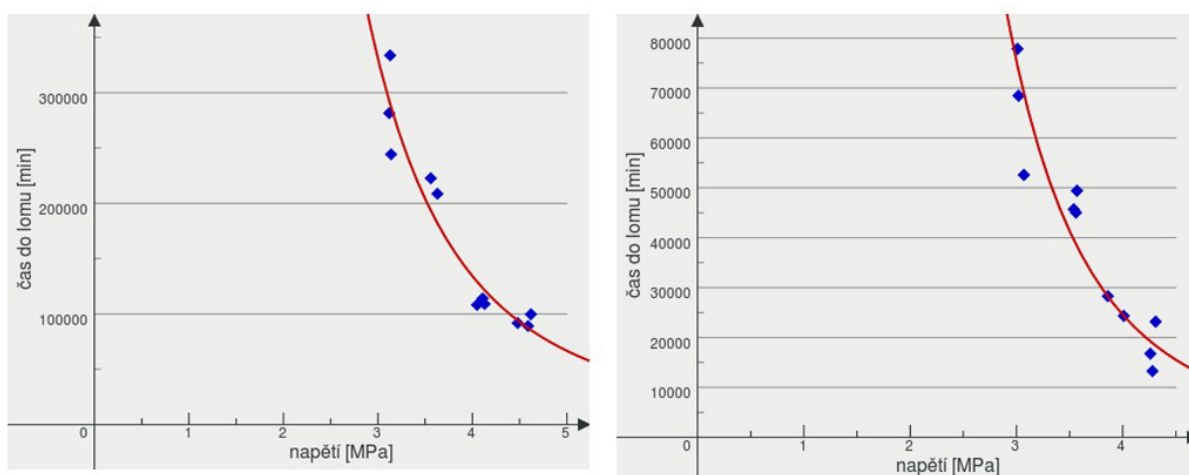
Například u materiálu VB85 várky E2014-5073 se jedná o víc jak jedenáctinásobné urychlení oproti Arkopalu. Srovnání křivek lze vidět na Obrázku 30.



Obrázek 31: Porovnání křivek v prostředí Arkopalu vlevo a DBSNa napravo u materiálu VL 20N várky E2015-5461

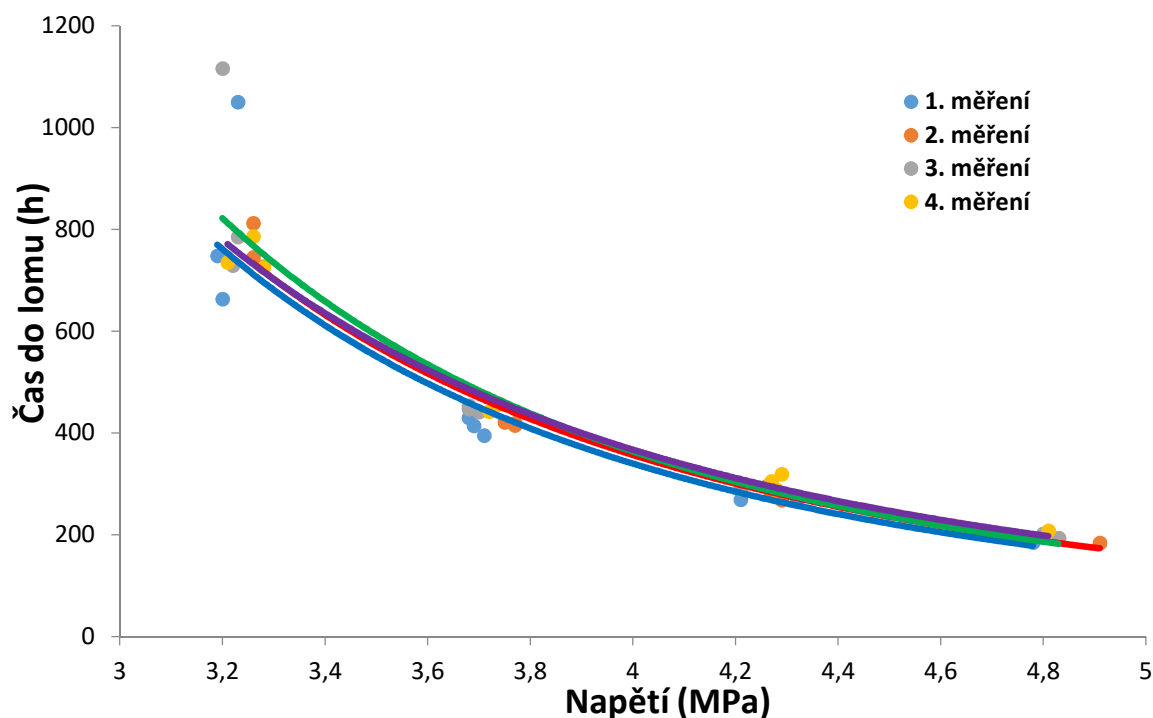
U materiálu VL 20N várky E2015-5461 byla vypočítáno nejvyšší urychlení a to 31 násobné urychlení. Srovnání křivek na Obrázku 31.

Asi nejzajímavější výsledek nastal při testování PP zkušební tělesa, protože na těchto experimentálních stanicích a i celkově se takto výhradně testují pouze vzorky PE. Čas do lomu v roztoku Arkopalu je pro referenční napětí 4 MPa 2238 h, což odpovídá 93 dnům. A tedy zkrácení doby na téměř 410 h v dodecylbenzensulfonátu, tedy na 17 dní, je velice výhodné.



Obrázek 32: Porovnání křivek v prostředí Arkopalu vlevo a DBSNa napravo u PP materiálu

Pro nejnižší napětí, tedy 3,25 MPa, byl nejdelší čas do lomu byl stanoven na 5561 h, tedy bezmála 232 dní, což pro stanovení odolnosti vůči SCG je příliš dlouhá doba, jednak z důvodu zdržení výstupní kontroly, jednak je zařízení neúměrně dlouho blokováno pro další měření. Naproti tomu snížení času do lomu při stejném napětí na nejvyšší hodnotu 1297 h, což odpovídá 54 dnům, je mnohem přijatelnější.

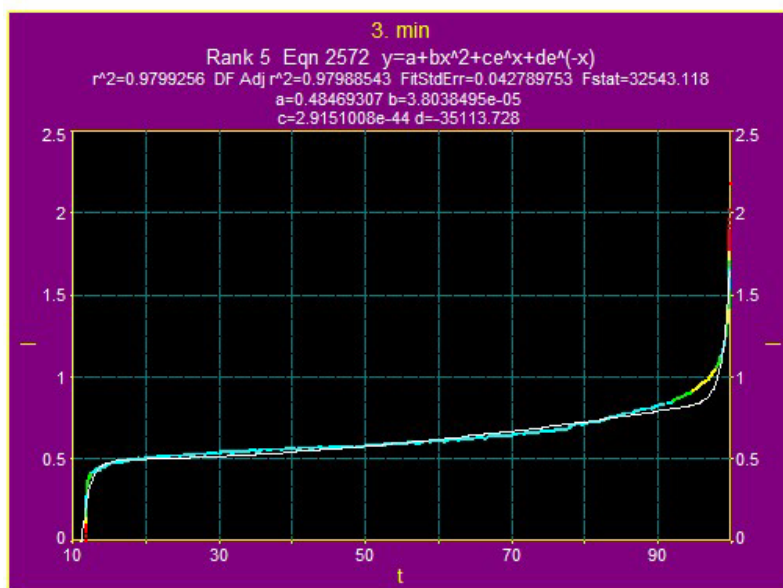


Obrázek 33: Porovnání časů do lomů u opakovaných měření

Dále byla ověřována reprodukovatelnost měření opakovaným proměřením stejných vzorků v roztoku dodecylbenzensulfonátu sodného a porovnání časů do lomu. Jasnou shodu lze vidět na Obrázku 33 pro materiál VB85 E2014-5073.

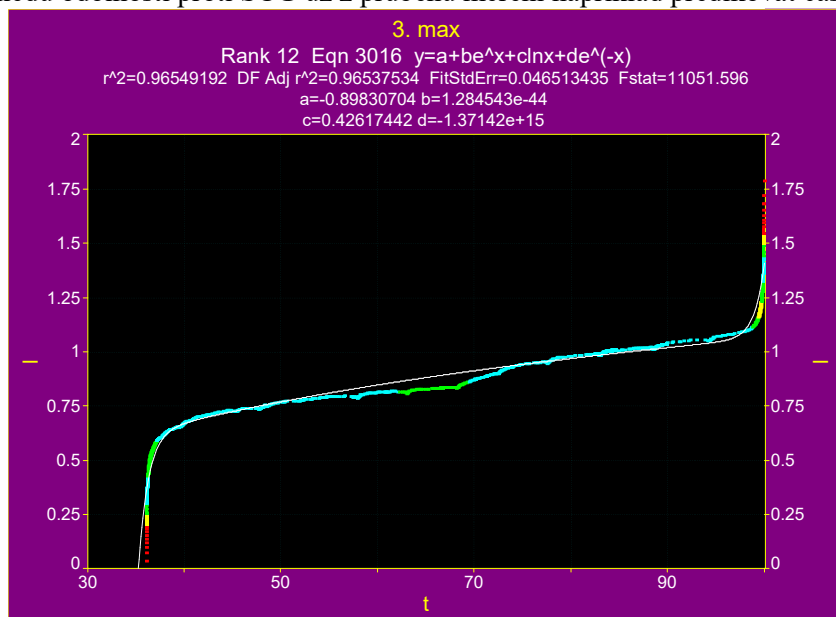
3.2.1 Studium křivek

I přes nesporné zkrácení doby od zahájení testu do vyhodnocení, může být potřeba odhadnout přibližnou životnost ještě dříve. Tuto situaci lze očekávat u materiálů s vysokými časy do lomu (HDPE tlakové třídy 100 a RC a PP). Jednou z cest může být studium kinetiky rozevírání trhliny. Vzhledem k uspořádání zařízení není možno využít mikroskopu. Rychlost rozevírání trhliny je tudíž měřena jako časová závislost protahování zkušebního tělesa v čase. Tato metoda byla již diskutována v práci



Obrázek 34: Závislost protažení tělesa [mm] na čase [%] pro napětí 3,75 Mpa

Experimentální stanice, která je schopná měřit maximálně sadu tří vzorků, je osazena třemi extenzometry. To umožňuje současně zaznamenávat změny délky tří těles v čase. Cílem je popsat a vyhodnotit průběh křivek, což znamená pokusit se nalézt funkční závislost a další vztahy, které by co nejpřesněji popisovaly průběh experimentu, pomocí kterých by bylo možno předpovídat chování materiálu z pohledu odolnosti proti SCG už z průběhu měření například predikovat čas do lomu.

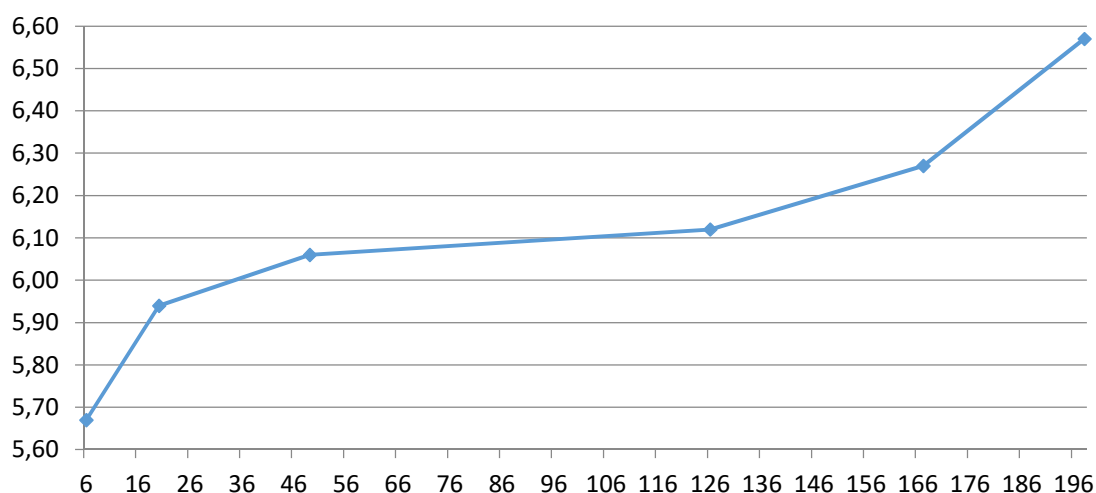


Obrázek 35: Závislost protažení tělesa [mm] na čase [%] pro napětí 4,75 Mpa

Získané křivky jsou znázorněny na Obrázku 34 a Obrázku 35.

3.3 Návrh dalšího postupu

Jak bylo již zmíněno v kapitole 1.8.1, která popisuje problematiku používaného aktivního prostředí, právě aktivní prostředí je jedním z faktorů a zdrojem chyb, protože jeho stabilita je časově omezena. U použitého detergentu Arkopal již byla stanovena doba použití, doba životnosti. Jedním z důvodů, proč tomu tak je, je fakt, že Arkopal je široce používán jako standardní prostředí, zatímco dodecylbenzensulfonát sodný je zatím ve stádiu testů.



Obrázek 36: Závislost průměrného času do lomu na stáří dodecylbenzensulfonátu sodného

Během experimentálního měření byl zaznamenán jev, kdy od přípravy roztoku s přibývajícím časem rostou časy do lomu. Z toho vyplývá, že daný detergent s časem ztrácí svou schopnost

urychlovat selhání materiálu. Tedy stárne a podléhá nějakým změnám. Proto by bylo vhodné, se dále zabývat stabilitou a dobou použitelnosti dodecylbenzensulfonátu sodného.

4 ZÁVĚR

Provedený experiment dokázal, že zkrácení času do lomu u FCNT testu je mnohokrát menší u roztoku dodecylbenzensulfonátu sodného než u standardně používaného Arkopalu. Urychlení se pohybuje v rozmezí 5 - 30 násobků oproti Arkopalu. Tento fakt byl potvrzen opakováním měření několika stejných vzorků. Dodecylbenzensulfonát sodný urychluje čas do lomu i u PP vzorku, který v roztoku Arkopalu byl schopen odolávat SCG tisíce hodin.

Je podstatné, aby detergent byl inertní vůči částem zařízení a především, aby použitelnost, schopnost urychlovat, byla i při zvýšené teplotě co nejdelší. Pokud detergent nesplňuje jen jednu z podmínek, jeho použití je limitované pro FNCT. Nejen z pohledu výsledků se roztok dodecylbenzensulfonátu sodného jeví jako lepší varianta pro použití u FNCT testu než aktuálně používaný Arkopal N110. Mezi jeho praktické vlastnosti patří příprava a manipulace s roztokem. Jeho chování vůči stěnám lázně či čelistem se nejeví nijak negativně, protože po čas měření nebyla zaznamenána výrazná koroze zařízení. Příprava roztoku je nenáročná vzhledem k snadné rozpustnosti ve vodě. Navíc je materiál komerčně dostupný v dostatečné kvalitě. V případě Arkopalu N110 se jedná o velice korozivní roztok, který snadno koroduje veškeré součásti zařízení. Příprava roztoku je obtížná pro jeho relativně špatnou rozpustnost.

5 LITERATURA

- [1] PEACOCK, Andrew J. *Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications*. New York: Marcel Dekker, c2000. *Plastics engineering* (Marcel Dekker, Inc.), 57. ISBN 08-247-9546-6.
- [2] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- [3] CALLISTER, William D. *Materials science and engineering: an introduction*. 5th ed. New York: Wiley, c2000. ISBN 04-713-2013-7.
- [4] D. Wright, *Environmental stress cracking of plastics*. Shrewsbury [England]: RapraTechnology, 1996.
- [5] Polyolefins. (1992). *Machine Design*, 64(12), 870. Retrieved from <https://search.proquest.com/docview/217146468?accountid=17115>
- [6] SASTRI, Vinod R. *Plastics in medical devices: properties, requirements, and applications*. ISBN 978-1-4557-3201-2.
- [7] PETHRICK, R. A. *Polymer science and technology for scientists and engineers*. Hoboken, NJ: Distributed by John Wiley and Sons, c2010. ISBN 978-0470600177.
- [8] ANNE D'SOUZA, Nandika, Witold BROSTOW, A. C. RAMAMURTHY, Yingxia WANG, Robert L. THOMAS a Lawrence D. FAVRO. Mechanics of failure of plastics by thermal imaging examination of a thermoplastic polypropylene EPDM blend. *Polymer Engineering*. 1996, 36(2), 194-202. DOI: 10.1002/pen.10402. ISSN 0032-3888. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.10402>
- [9] WILLIAMS, J. G. Fracture mechanics of polymers. *Polymer Engineering and Science*. 1977, 17(3), 144-149. DOI: 10.1002/pen.760170303. ISSN 0032-3888. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.760170303>
- [10] POKLUDA, Jaroslav, František KROUPA a OBDRŽÁLEK. *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek: (kovy, keramika, plasty)*. Brno: PC-DIR, 1994. ISBN 80-214-0575-9.
- [11] WEE, Jung-Wook, Yongjian ZHAO a Byoung-Ho CHOI. Observation and modeling of environmental stress cracking behaviors of high crystalline polypropylene due to scent oils. *Polymer Testing*. 2015, 48, 206-214. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2015.10.011. ISSN 01429418. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941815002378>
- [12] STUART, H. A. Physical Causes of Aging in Plastics. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1967, 6(10), 844-851. DOI: 10.1002/anie.196708441. ISSN 0570-0833. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.196708441>
- [13] LAGARÓN, José M., José M. PASTOR a Bert J. KIP. Role of an active environment of use in an environmental stress crack resistance (ESCR) test in stretched polyethylene. *Polymer*. 1999, 40(7), 1629-1636. DOI: 10.1016/S0032-3861(98)00406-6. ISSN 00323861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386198004066>
- [14] SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS a Plastics ENGINEERING. *ANTEC 2003: annual technical conference : May 4-8, Nashville, Tennessee : conference proceedings*. Brookfield, Conn: Society of Plastics Engineers, 2003. ISBN 978-097-2718-011.

- [15] TADROS, Tharwat F. *An introduction to surfactants*. ISBN 978-3-11-031212-6.
- [16] HOLMBERG, Krister. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. 2nd ed. /. Hoboken, NJ: John Wiley, c2003. ISBN 04-714-9883-1.
- [17] PETHRICK, R. A. *Polymer science and technology for scientists and engineers*. Hoboken, NJ: Distributed by John Wiley, c2010. ISBN 978-0-85404-635-5.
- [18] R. Qian, X. Lu and N. Brown, "The effect of concentration of an environmental stress cracking agent on slow crack growth in polyethylenes", *Polymer*, vol. 34, no. 22, pp.
- [19] J. Jančář, *Základy lomové mechaniky plastů*, Vyd. 1. Brno: VUT FCH, 2007, pp. 1 elektronický optický disk (CD-ROM).
- [20] A. Peterlin and R. Corneliussen, "Small-angle x-ray diffraction studies of plastically deformed polyethylene. II. Influence of draw temperature, draw ratio, annealing temperature, and time", *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, vol. 6, no. 7, pp. 1273-1282.
- [21] Y. Huang and N. Brown, "The effect of molecular weight on slow crack growth in linear polyethylene homopolymers", *Journal of Materials Science*, vol. 23, no. 10, pp. 3648-3655, 1988.
- [22] A. Lustiger and R. Markham, "Importance of tie molecules in preventing polyethylene fracture under long-term loading conditions", *Polymer*, vol. 24, no. 12, pp. 1647-1654, 1983.
- [23] B. Choi, J. Weinhold, D. Reuschle and M. Kapur, "Modeling of the fracture mechanism of HDPE subjected to environmental stress crack resistance test", *Polymer Engineering*, vol. 49, no. 11, pp. 2085-2091, 2009.
- [24] X. Lu and N. Brown, "The transition from ductile to slow crack growth failure in a copolymer of polyethylene", *Journal of Materials Science*, vol. 25, no. 1, pp. 411-416, 1990.
- [25] A. Griffith, "The Phenomena of Rupture and Flow in Solids", *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 221, no. 582-593, pp. 163-198, 01 1921.
- [26] *The application of fracture mechanics to polymers, adhesives and composites*. Oxford: Elsevier, 2004, p. 288 s
- [27] J. Cazenave, R. Seguela, B. Sixou and Y. Germain, "Short-term mechanical and structural approaches for the evaluation of polyethylene stress crack resistance", *Polymer*, vol. 47, no. 11, pp. 3904-3914, 2006.
- [28] A. Redhead, A. Frank and G. Pinter, "Investigation of slow crack growth initiation in polyethylene pipe grades with accelerated cyclic tests", *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 101, pp. 2-9, 2013.
- [29] E. Nezbedová, "Mechanismy porušování trubkových typů HDPE: habilitační práce", Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno, 2008.
- [30] X. Lu and N. Brown, "A test for slow crack growth failure in polyethylene under a constant load", *Polymer Testing*, vol. 11, no. 4, pp. 309-319, 1992.
- [31] L. Bohm, H. Enderle and M. Fleissner, "High-density polyethylene pipe resins", *Advanced Materials*, vol. 4, no. 3, pp. 234-238, 1992.

- [32] PORUBSKÝ, T. *Studium vztahu mezi podmínkami testu FNCT (Full Notched Creep) a rychlostí šíření trhliny SCG (Slow Crack Growth) pro hodnocení odolnosti HDPE vůči růstu trhlín*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 70 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc..
- [33] ŠTOLFOVÁ, K . *Vliv detergentů na urychlení testů životnosti u PE trubkových materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně , Fakulta chemická, 2012. 85 s. Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Eva Nezbedová, CSc.
- [34] Kratochvilla, Thomas R., Heinz Dragaun, and Heinz Muschik. "Determination of slow crack growth with media-tensile creep tests: Influencing parameters and comparability."
- [35] Osobní sdělení – naměřeno v Polymer Institute Brno.

6 SEZNAM ZKRATEK

SCG	Slow crack growth (pomalé šíření trhliny)
FNCT	Full notch creep test
PENT	Pennsylvania notch test
HDPE	High density polyethylene
LDPE	Low density polyethylene
PP	Polypropylene
Tg	Teplota skelného přechodu
DBSNa	Dodecylbenzensulfonát sodný
LLDPE	Linear low density poly ethylene
D	Density